

# GLASS AND PRODUCTION THEREOF

Patent number: JP4132637  
Publication date: 1992-05-06  
Inventor: OGAWA KAZUFUMI; MINO NORIHISA  
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
Classification:  
- international: C03C17/30; C03C17/34  
- european:  
Application number: JP19900258032 19900926  
Priority number(s): JP19900258032 19900926

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP4132637

**PURPOSE:** To provide glass having excellent water repellency and oil repellency by forming a monomolecular film comprising a chemically bonded fluorine- containing chlorosilane surfactant shown by a specific general formula directly or through a protecting film on the surface of glass.

**CONSTITUTION:** This glass has one layer of a monomolecular film comprising a chemically bonded chlorosilane surfactant shown by a formula I or formula II formed directly or through a protecting film at least on the surface of glass. In the formula, m is 1-8, n is 0-15, p is 5-25 and q is 0-2 integer; X is halogen atom or alkoxy; A is O, COO or Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. The glass is obtained by chemically adsorbing the surfactant on glass or glass having a protecting film on the surface in a nonaqueous organic solvent. Consequently, pinholes of water repelling and oil repelling film are eliminated, adhesiveness is increased and durability is improved.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-132637

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 03 C 17/30  
17/34

識別記号

B  
A

庁内整理番号

7003-4G  
7003-4G

⑭ 公開 平成4年(1992)5月6日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ガラス及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-258032

⑰ 出 願 平2(1990)9月26日

特許法第30条第1項適用 1990年3月28日、社団法人応用物理学会発行の「1990年春季第37回応用物理学会関係連合講演会予稿集第3分冊」に発表

⑱ 発 明 者 小 川 一 文 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑲ 発 明 者 美 濃 規 央 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
㉑ 代 理 人 弁理士 小 鍛 治 明 外2名

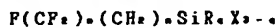
明 細 書

1. 発明の名称

ガラス及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

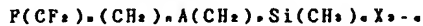
(1) 下記一般式



(式中  $m = 1 \sim 15$ ,  $n = 0 \sim 15$ ,  $m + n =$

$10 \sim 30$ ,  $R$  はアルキル基を表わす)

あるいは下記一般式



(式中  $m = 1 \sim 8$ ,  $n = 0 \sim 2$ ,  $p = 5 \sim 25$ ,

$q = 0 \sim 2$  の各整数を示し,  $X$  はハロゲン原子あ

るいはアルコキシを表わし,  $A$  は酸素原子 ( $-O-$ ),

カルボキシ ( $-COO-$ ), あるいはジメチルシリレン

( $-Si(CH_3)_2-$ )を表わす。)

で表わされるクロロシラン界面活性剤が化学結合

してなる単分子膜を、少なくともガラス表面に直

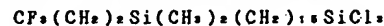
接または保護膜を介して最表面に1層形成されて

いることを特徴としたガラス。

(2) 保護膜とクロロシラン系界面活性剤とが化

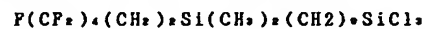
学結合してなる単分子膜が、互いに層間で化学結合していることを特徴とした請求項1記載のガラス。

(3) クロロシラン界面活性剤が



であることを特徴とした、請求項1記載のガラス。

(4) クロロシラン界面活性剤が



であることを特徴とした、請求項1記載のガラス。

(5) クロロシラン界面活性剤が



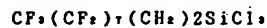
であることを特徴とした、請求項1記載のガラス。

(6) クロロシラン界面活性剤が



であることを特徴とした、請求項1記載のガラス。

(7) クロロシラン界面活性剤が



であることを特徴とした、請求項1記載のガラス。

(8) 非水系の有機溶媒中で、フッ素を含むシラ

ン系界面活性剤をガラスまたは表面に保護膜を有

したガラスに化学吸着させ、前記ガラス表面に直接または前期保護膜を有したガラスの前期保護膜表面に、前記界面活性剤のシリコンを化学結合したフッ素を含む単分子膜を、1層形成する工程を含むことを特徴としたガラスの製造方法。

(9) シラン界面活性剤が、末端に $\equiv \text{SiCl}$ 基を含む化学物質であることを特徴とした、請求項8記載のガラスの製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、ガラスに関するものである。さらに詳しくは、家、または自動車、電車、飛行機等の乗り物に用いられている窓ガラスや鏡、あるいはガラス容器や眼鏡等のガラス表面が直接、または単層あるいは複数層の保護膜を介して、フッ素を含む界面活性剤が化学結合してなる単分子膜で覆われている、撥水撥油性の優れたガラスを提供するものである。

#### 従来の技術

従来より、ガラス表面の撥水撥油性を改善する

方法には、ガラス表面に $\text{Si}$ 系界面活性剤を塗布したり、フルオロカーボン系ポリマーの懸濁液を塗布する方法が用いられてきた。

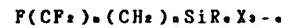
#### 発明が解決しようとする課題

前述の塗布方法では製造が容易である反面、フルオロカーボン系ポリマーに対してガラスが不動態であるため、ガラス表面と塗膜の密着性を良くすることには限界があり、また塗膜にはピンホールが混在し易くこのピンホールが引金となり膜剥がれが生じ、耐久性のよい塗膜は得られないという課題があった。

従来法の欠点に鑑み、本発明の目的は、ガラス表面に均一に且つピンホール無くフッ素を含む界面活性剤の単分子膜を有する方法の提供、およびその方法を用いて撥水撥油性及び耐久性に優れたガラスを提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

本発明は、下記一般式



(式中  $m = 1 \sim 15$ 、 $n = 0 \sim 15$ 、 $m + n =$

-3-

$10 \sim 30$ 、 $\text{R}$ はアルキル基を表わす)

あるいは下記一般式



(式中  $m = 1 \sim 8$ 、 $n = 0 \sim 2$ 、 $p = 5 \sim 25$ 、 $q = 0 \sim 2$ の各整数を示し、 $\text{X}$ はハロゲン原子あるいはアルコキシを表わし、 $\text{A}$ は酸素原子( $-\text{O}-$ )、カルボキシ( $-\text{COO}-$ )、あるいはジメチルシリレン( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ )を表わす。)

で表わされるクロロシラン界面活性剤が化学結合してなる単分子膜を、少なくともガラス表面に直接または保護膜を介して最表面に1層形成されているガラスによって、従来の課題を克服したものである。

#### 作用

ガラス表面にフッ素を含むクロロシラン系界面活性剤を化学吸着させ、フッ素の撥水撥油性を利用し、ガラスまたは保護膜を有したガラスの保護膜表面の撥水撥油性が向上し、防曇防汚作用が得られる。

さらに本発明のガラスはシラン界面活性剤がガ

-4-

ラスまたは保護膜と化学結合しているため、この化学結合により強靱性が現出する。

#### 実施例

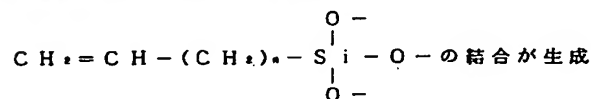
以下、実施例を第1～6図を用いて説明する。

例えば、第1図に示すように、ガラス基体1(例えば強化ガラス板)1上に保護膜としてビニル基2( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )を含むシラン界面活性剤の



( $n$ : 整数、 $10 \sim 20$ 程度が最も扱いやすい)

を用い、 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \text{M}$ 程度の濃度で溶かした80% $n$ -ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記ガラス基体を室温で1時間浸漬すると、第1図に示したようにガラス基体1表面は水酸基を含んでいるため、クロロシラン系界面活性剤のクロロシリル基と水酸基とが反応して表面に



され、ビニル基2を含んだ単分子吸着保護膜3が

-5-

-6-

一層酸素原子を介して保護膜として、化学結合した形で(20~30Åの厚み)形成される。

さらに、酸素あるいはN<sub>2</sub>を含んだ雰囲気中で(空气中でもよい)、このガラス基体をエネルギー線(電子線 X線 γ線 紫外線若しくはイオン線)で3Mrad程度照射し、第2図に示したようにビニル基部2に水酸(-OH)基4(酸素雰囲気の場合)、あるいは第3図に示したようにアミノ(-NH<sub>2</sub>)基5(窒素雰囲気の場合)を付加させる(雰囲気が空気の場合はこの両者が生成する)。

なお、これらの官能基がビニル基に付加することは、FTIR分析により確認された。

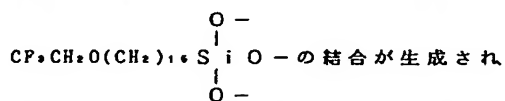
また、このとき表面に並んだビニル基は、O<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>を含んだプラズマ中で処理する方法でも、第2図に示したような-OH基を付加させた単分子吸着保護膜3-1、或は第3図に示したような-NH<sub>2</sub>基を付加させた単分子吸着保護膜3-2を形成できる。

最後に、化学吸着試薬として一般式



-7-

-OH基あるいは-NH<sub>2</sub>基とが反応して表面に



ガラス基体の表面にフッ素を含む単分子吸着膜6が、第4図に示したように下層の単分子吸着膜3-1、若しくは第5図に示したように下層の単分子吸着保護膜3-2と層間で化学結合した状態の高密度な単分子累積膜7を得ることができた。

なお、表面の撥水撥油性膜とガラス基体の間に単分子膜を必要としない場合には、第1回目の単分子吸着保護膜の吸着で、フッ素を含むクロシラン界面活性剤を用いれば、表面にフッ素を含む単分子吸着膜のみ1層形成することができた。

また、複数層の単分子膜を保護膜として必要とする場合には、吸着試薬としてCH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-SiCl<sub>3</sub>を用い、化学吸着と放射線照射の工程を繰り返し、最後に吸着試薬としてフッ素を含むクロシラン系界面活性剤を吸着すれば、必要とする層数の保護膜を介して表面にフッ素を含む単分子吸

(式中m=1~15、n=0~15、m+n=10~30、Rはアルキル基を表わす)

あるいは



(式中m=1~8、n=0~2、p=5~25、q=0~2の各整数を示し、Xはハロゲン原子あるいはアルコキシを表わし、Aは酸素原子(-O-)、カルボキシ(-COO-)、あるいはジメチルシリレン(-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-)を表わす。)

で表わされるフッ素を含むシラン界面活性剤、例えば

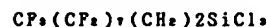
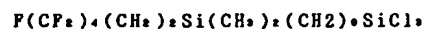


を用い、2×10<sup>-3</sup>~5×10<sup>-3</sup>M程度の濃度で溶かした80% n-ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記単分子吸着保護膜3-1若しくは3-2が形成されたガラス基体を1時間浸漬すると、第2図に示したように表面に-OH基や、第3図に示したように表面に-NH<sub>2</sub>基が露出しているため、フッ素を含むクロシラン系界面活性剤のクロシラン基と

-8-

着膜を、ガラス表面に1層形成した撥水撥油性膜が得られた。

なお、上記実施例では、最表面に形成すべきフッ素を含むシラン界面活性剤としてCF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SiCl<sub>3</sub>を用いたが、これ以外にも例えば



等が利用できた。

次に、吸着形成した単分子膜の表面エネルギーを、液滴の濡れ角度による評価(自動接触角計(協和界面科学(株)製))による測定した結果を第6図に示す。但し第6図は測定結果のcosθと表面張力との関係を示した。

第6図より明らかなように、フッ素の数が多くなるほど表面エネルギーが小さくなり、フッ素の数が9以上ではポリ4フッ化エチレンより小さな表面張力の膜が得られ、これらの表面では撥水撥油性が極めてた解題とが確認できた。

-9-

-10-

さらに、この表面の水に対する濡れ角度を測定すると、140～150度であった。

従って、このガラス窓を用いれば乗り物の窓ガラスをワイパーレス化できたり、眼鏡表面の曇を防止できる。

なお第6図中

F17は $F(CF_2)_xSi(CH_3)_2(CH_2)_ySiCl_3$ 、

F9は $F(CF_2)_x(CH_2)_yO(CH_2)_zSiCl_3$ 、

F3は $CF_3COO(CH_2)_ySiCl_3$ 、

N T Sは $CH_3(CH_2)_ySiCl_3$ 、

でそれぞれ作成された吸着単分子膜を示す。

なお、上記実施例では、強化ガラスを例にして説明したが、家、または自動車、電車、飛行機等の乗り物に用いられている窓ガラスや鏡、あるいはガラス容器やレンズ等のガラス表面、その他撥水撥油性を必要としたガラス表面の改質を目的とする全てガラスに応用できる。

さらに上記実施例では、保護膜として単分子吸着膜の例を示したが、本発明に適用されるガラスの保護膜は単分子吸着膜に限定されず、例えば遮

光フィルム、紫外線吸収フィルム或は赤外線吸収フィルム等の機能を有する保護膜であってもよいことは勿論である。

また本発明のガラスは、無色透明なガラスに限定されなく、例えば表面を粗面化し散乱させたその粗面側でもよく、さらに着色されたガラス或はガラス繊維等でもよい。

要するに本発明は、親水性基を表面に有するガラスと、フッ素を含有するシラン界面活性剤とを化学吸着法を応用して化学結合させる技術であれば、全て範疇にはいる。

なお保護膜若しくはガラスの表面が親水性でない場合には、コロナ照射或はスパッタリング等の通常の手法により表面を親水性にした後、本発明のフッ素含有シラン界面活性剤を作用させること当然である。

発明の効果

本発明は、一般式 $F(CF_2)_x(CH_2)_ySiR_xX_3$ 、あるいは一般式 $F(CF_2)_x(CH_2)_yA(CH_3)_2Si(CH_3)_2X_3$ で表わされるクロロシラン界面活性剤が化学結合して

-11-

なる単分子膜を、少なくともガラス表面に直接または保護膜を介して最表面に1層形成されているガラスであるため、ガラス基体表面に単分子撥水撥油性膜がガラス表面に化学結合した状態の高密度の有機薄膜をピンホール無く、かつ均一な厚みで、非常に薄く形成できる。

従って、耐久性の極めて高い表面処理が行え、ガラス表面の汚れを防止したり、曇りや濡れを防止できる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図～第5図は化学吸着膜作成時のガラス表面の状態を分子レベルまで拡大した工程断面概念図、第6図は各種化学吸着膜の表面エネルギーの関係を表わす図である。

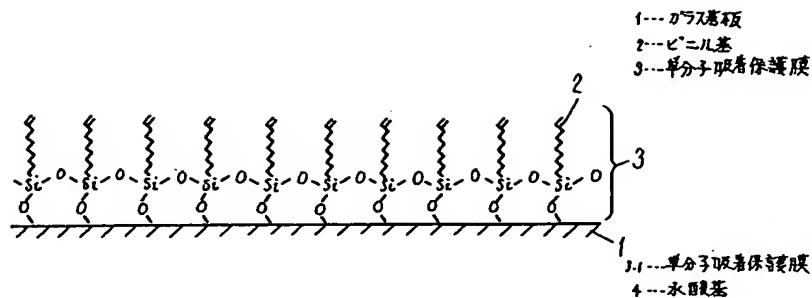
1…ガラス基体 2…ビニル基 3、3-1、3-2…単分子吸着保護膜 4…水酸基 5…アミノ基 6…フッ素を含む単分子吸着膜 7…単分子累積膜

代理人の氏名 弁理士 小鍛治明ほか2名

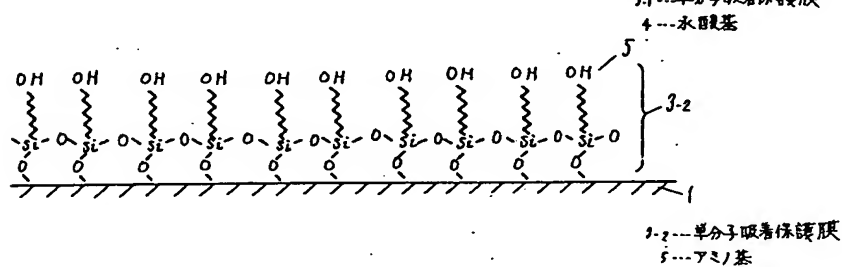
-12-

-13-

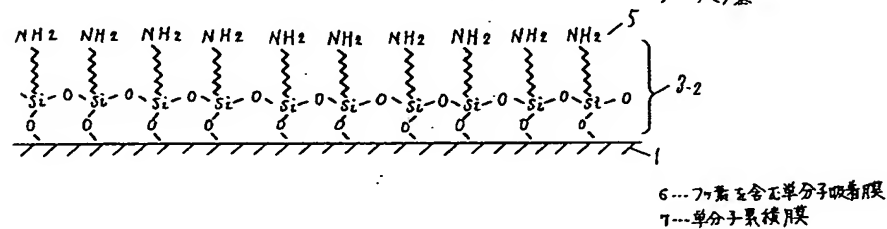
第 1 図



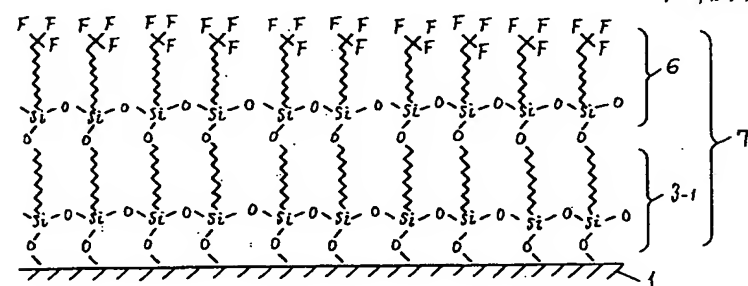
第 2 図



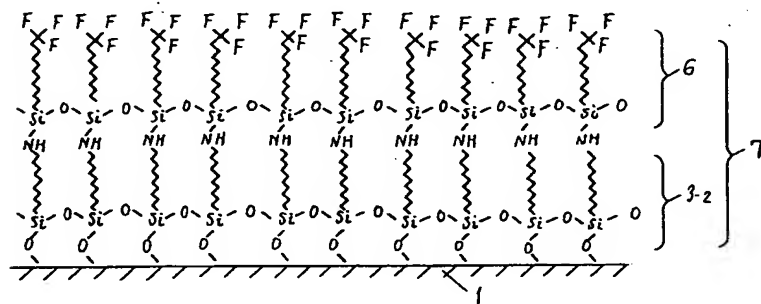
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

